Aus dem Pharmakolog. Institut der Universität Würzburg.

ÜBER DEN

ARSENGEHALT

UNTERFRÄNKISCHER WÄSSER UND GESTEINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN MEDIZINISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

LUDWIG LEHENBAUER

AUS

EICHSTÄTT.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

DRUCK DER KGL. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ.

1903.

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät der Universität Würzburg.

Referent: Herr **Prof. Dr. Kunkel.**

In der neuesten Zeit ist die Lehre von dem sogenannten natürlichen Arsenik von verschiedenen Autoren wieder experimentell untersucht worden. Die Bezeichnung „sog. natürlicher Arsenik" stammt von Orfila, einem französischen Forscher, der schon im Jahre 1838 mit der Lehre auftrat, dass Arsenik ein normaler Bestandteil des menschlichen Körpers sei. Er bezeichnete diesen Gehalt als sogenannten normalen Arsenik. Andere Gelehrte, wie Devergie, Raspail, Couerbe stimmten ihm bei, aber nach dem Ergebnis späterer Untersuchungen widerrief Orfila seine Ansicht. Im wesentlichen behauptet diese Lehre, dass in allen Lebewesen, wenigstens in gewissen Organen derselben, Spuren von Arsenik nachweisbar sind. Die Richtigkeit dieser tatsächlichen Angaben vorausgesetzt, entsteht jetzt die prinzipielle Frage: Ist der Arsenik nur ein zufälliger Bestandteil, der mit der Nahrung aufgenommen, in den Stoffwechsel verteilt und in gewissen Organen deponiert wird, oder aber ist er ein physiologisches Necessarium, wie das z. B. vom Jod für die Schilddrüse behauptet worden ist? Fiele die Entscheidung der Frage in dem erst aufgestellten Sinne aus, so wäre das Vorkommen des Arseniks nicht ohne Analogie. Auch die Spuren von Zink und von Kupfer, die man fast in jeder Leber findet, sind auf die zufällige Aufnahme in der Nahrung und die Deposition in der Leber, die offenbar durch deren Stoffwechsel von vornherein bedingt ist, zu erklären. Es ist, um dies zufällige Vorkommen zu erklären, der Nachweis zu führen, dass sich Arsenik in der Tat in den von uns aufgenommenen Nahrungsbestandteilen viel verbreiteter und reichlicher vorfindet als man für gewöhnlich annimmt.

Die experimentelle Prüfung dieser letzteren Teilfrage ist die Aufgabe der nachfolgenden Dissertation. Vor Eingehen in die Einzelheiten ist kurz das wesentlichste aus der Literatur zu referieren.

Im Jahre 1899 trat der französische Gelehrte Gautier mit der Mitteilung vor die Öffentlichkeit, dass sich Arsenik normalerweise in den Organen von Tieren und Menschen findet und zwar hauptsächlich in der Schilddrüse, Milchdrüse, Thymus; wechselnd im Gehirn, in Spuren in den Haaren, Fellen, Milch, Knochen; gar nicht in den übrigen Organen; im ganzen Körper ca. 43 mg. Er hält den Arsenik für einen physiologischen Bestandteil, weil er nur in gewissen Organen und Organteilen sich findet und nach seinen Beobachtungen in engen Beziehungen steht zu den Funktionen der Haut, des Gehirns und der Fortpflanzungsorgane. Er führt diesbezüglich an: den Arsenikgehalt des Menstrualblutes, während das übrige Blut arsenfrei ist; ferner die analoge Beobachtung bei Tieren, wo das Arsen während der Brunstzeit aus den Horngebilden und Haaren verschwindet. Er sützt sich auf seine Untersuchungen bei Vögeln, bei denen er die Flaumfedern, die in besonderer Beziehung zur Funktion der Haut stehen, arsenhaltig fand, während die Federn der Bewegungsorgane, der Flügel und des Schwanzes, arsenfrei sind. Dagegen hat er in den Schweiffedern des männlichen Pfaues, aber nur lokalisiert in den farbigen Granen des Auges, das dem Ende dieser Federn aufsitzt und die nach der Paarungszeit ausfallen, Arsenik gefunden. Er weist auch hin auf Tatsachen der Pathologie, wie das Auftreten von Hautkrankheiten während der Schwangerschaft, wo das Arsen gegen den Genitalapparat geleitet ist und die Hautveränderungen bei Tuberkulösen, die einen geringeren Arsenikgehalt besitzen sollen. Gautier erstreckte seine Untersuchungen auch auf Pflanzen, nämlich Meeralgen, Süsswasseralgen und Kohlen, die aus fossilen Algen bestehen und fand sie arsenhaltig. Er fand Arsenik im Plankton des Meeres und im Meerwasser selbst; er untersuchte Gesteine — Granit aus der Bretagne — und fand Arsen manchmal in überreichlichem Masse.

Ein anderer französischer Gelehrter, Gabriel Bertrand, konnte nach seinen Untersuchungen, die er auch auf niedriger organisierte Tiere erstreckte, die Befunde Gautiers über den Arsenikgehalt des Tier- und Menschenkörpers nur bestätigen. Er fand die keratinhaltigen Organe sogar reicher an Arsen als die Schilddrüse und glaubt, dass mit dem Alter der Individuen auch der Arsengehalt zunehme. Grossen Wert legt er auf einen Teil seiner Untersuchungen von Tieren, die auf dem offenen Ozean gefangen wurden, wo also Verunreinigungen industrieller

Art ausgeschlossen sind. Im Gegensatz zu Gautier hält er aber alle Gewebe für arsenhaltig und bezeichnet das Arsen als einen fundamentalen Bestandteil des Protoplasmas. Um dieses zu beweisen, hat er, ausgehend von dem Gedanken, dass bei der Richtigkeit dieser Annahme der Organismus in all seinen Entwickelungsperioden Arsen enthalten müsse, das Hühnerei auf seinen Arsengehalt untersucht und in allen Teilen desselben, besonders im Eigelb, Arsenik gefunden.

Sehr schöne Untersuchungen liegen ferner vor von einem dritten französischen Forscher, M. F. Garrigou, über die Verbreitung des Arseniks in den drei Naturreichen. Er untersuchte alle Steine vom Granit bis zu den neuen Niederschlagserdarten, ferner die metallhaltigen Adern, besonders die Eisenlager und fand überall mehr oder weniger Arsen; nur inländischer Spat, Quarz, Achat, Flussspat, Gips, Baryt schienen ihm nichts zu enthalten. Alle untersuchten Mineralwässer, alle Trinkwässer lieferten ihm Arsen. Er fand es in Pflanzenaschen in so reichlichem Masse, dass ihm die Fällung desselben als arsensaure Ammonium-Magnesia und damit eine direkte Gewichtsbestimmung gelungen ist. Er stellte auch den Arsenikgehalt des Tier- und Menschenkörpers fest und fand im Gegensatz zu Gautier eine gleichmässige Verteilung.

Aber auch gegenteilige Stimmen wurden in dieser Frage laut und sind in erster Linie die diesbezüglichen Arbeiten von Hödlmoser und Cerný zu beachten. Hödlmoser war es schon aufgefallen, dass nach den Untersuchungen Gautiers die Leber, sonst gerade ein Hauptdepot für Metallgifte, dieses Metalloid nicht enthalten solle. Er ging an eine Nachuntersuchung der Resultate Gautiers und untersuchte die Schilddrüse und Leber aus Leichen von Menschen, die an den verschiedensten Krankheiten gestorben waren. In allen 18 Fällen war der Erfolg negativ; allerdings mitunter traten kaum wahrnehmbare Spuren auf, aber nicht öfter in der Schilddrüse als in der Leber. Auf Gautiers Rat hin untersuchte er auch Hammel- und Schweinsdrüsen, aber auch mit negativem Resultate. Die Untersuchungsmethode war teilweise die Gautiers teilweise die von Ludwig-Zillner. Am Schlusse seiner Arbeit gibt H. dem Gedanken Ausdruck „Vielleicht ist auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass die positiven Befunde Gautiers zum Teil in lokalen geologischen Verhältnissen begründet seien“.

Cerný untersuchte die Schilddrüsen aus Leichen von Menschen, die nicht an Tuberkulose gestorben waren, weil nach Angabe Gautiers dabei der Arsengehalt abnimmt, in grösserer Anzahl, ca. 30, in verschiedenen Quantitäten und fand meist Spuren. Dann machte er Kontrollversuche mit Schilddrüse und entsprechender Menge Leber, die ja Gautier als arsenfrei erklärt; aber meist fand er Spuren in Schilddrüse wie Leber und es zeigte sich, dass die Quantität der Spuren nicht abhängig ist von der Quantität des verarbeiteten Materiales, wie es bei einem physiologischen Bestandteil des Organismus sein müsste. Versuche mit Schwein- und Hammelschilddrüsen, sowie mit Thymusdrüsen von Mensch, Hammel und Rind ergaben nur einmal in Schweinsschilddrüse und in Rindsthymusdrüse Spuren. Am Ende seiner Arbeit fasst er sich dahin zusammen „dass im tierischen Organismus ebenso wie in der ganzen Natur minimale Spuren Arsenik vorkommen können, dass dieselben aber keine Rolle im Organismus spielen und zwar um so weniger als dieselben nicht konstant sind“.

Zu erwähnen ist hier ferner auch „die Untersuchung des Harns gesunder Menschen auf Arsen“ von Dr. Richter. Prof. Strassmann machte in seinem Lehrbuch für gerichtl. Medizin die Mitteilung, dass nach Untersuchungen in den vereinigten Staaten bei einer grossen Anzahl gesunder Personen — bis zu 30 % — im Harn Arsen gefunden worden ist und führt bei dem Fehlen des Arsens unter den normalen Aschebestandteilen unseres Organismus diesen Befund auf den Gebrauch arsenhaltiger häuslicher Gebrauchsgegenstände zurück. Dr. Richter untersuchte nun den Harn von ca. 20 gesunden Personen — Ärzten und Studierenden an der Unterrichtsanstalt für Staatsarzneikunde zu Berlin — und fand denselben in 7 angestellten Analysen arsenfrei. Er hält das Resultat für die günstige Wirkung des Reichsgesetzes vom 5. Juli 1887 betr. Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen.

Eine moderne, erst im letzten Jahrzehnt ausgebildeter und sehr empfindliche Methode des Arsennachweises ist eine biologische. Sie gründet sich auf die Befunde Gosios 1892, dass gewisse Schimmelpilze auf schwach arsenikhaltigem Nährboden befähigt sind, flüchtige Arsenverbindungen zu bilden, die sich durch einen eigentümlichen, knoblauchartigen Geruch bemerkbar machen. Von allen untersuchten Schimmelpilzen eignet sich am besten hierzu das sog. Penicillium brevicaule. Als Kulturboden gebraucht man zweck-

mässig gekrümeltes Weizenbrot, die günstigste Temperatur für das Wachstum des Pilzes liegt zwischen 28° und 32°. Dieser Pilz wird nun auch gewöhnlich verwendet. Die zu untersuchende Substanz wird dem vorher sterilisierten Kulturboden beigegeben, dieser dann mit dem Pilz geimpft, und wenn letzterer bei seinem Wachstum mit der zu untersuchenden Substanz in Berührung kommt, entsteht bei Vorhandensein von Arsen der hierfür charakteristische Knoblauchgeruch. Mittelst dieser Methode wurden in der letzten Zeit viele Untersuchungen ausgeführt, aber soweit mir die Literatur zugänglich ist, nur mit Materialien, denen vorher absichtlich Arsen zugefügt wurde. Nur eine kleine Notitz in der Arbeit von Abel und Buttenberg kann ich für meinen Zweck verwerten. Sie hatten ebenfalls von den Angaben Schatuks gehört, dass in Amerika auch im Harn ganz gesunder Leute Arsen zu finden sei. Sie untersuchten nun den Harn von 9 gesunden Menschen mit der angegebenen, sehr empfindlichen Methode, in Mengen von 0,5—2 Liter mit negativem Resultate. Bei späteren Versuchen dampften sie grössere Mengen zur Untersuchung ein, bekamen aber auch ein negatives Resultat.

Bei dieser Verschiedenheit der Befunde und Ansichten kann man sich des Gedankens nicht erwehren, dass der Arsenik vielleicht doch nur ein zufälliger Bestandteil des Organismus ist, der zwar bei der grossen Verbreitung desselben in der Natur meist in Spuren gefunden wird, dass aber die mehr oder minder grossen Quantitäten dieser Spuren abhängig sind von dem Arsengehalt der Steine und Erdarten der Gegenden, aus denen die Untersuchungen stammen. Davon ist dann wieder abhängig der Arsengehalt der Wässer, die wir als Trinkwasser und zur Bereitung unserer Speisen benützen, davon ist dann auch abhängig der Gehalt unserer Pflanzennahrung. Hat doch, wie oben erwähnt, Garrigou den Arsengehalt der Pflanzen direkt bestimmen können, und Taylor erwähnt Untersuchungen Davys und Horsleys, die gezeigt haben, dass Rüben und andere Vegetabilien, welche auf Äckern wachsen, die mit arsenhaltigem Dünger versorgt werden, Arsen aufnehmen können. Dass wir dann natürlich auch mit unserer animalischen Kost Arsen aufnehmen, ist bei dem bestehenden Kreislauf der Stoffe durch Pflanzen- und Tierwelt selbstverständlich.

Ich habe nun verschiedene Gesteine und Erdarten und die Kesselsteine einiger Gewässer Unterfrankens auf ihren Arsengehalt untersucht.

Die bei meinen Versuchen angewendete Methode, die mir von Herrn Prof. Kunkel ausgebildet in die Hand gegeben wurde, beruht auf dem Nachweis des Arsens mittelst des Arsenspiegels wie beim Marschschen Apparat. Aber die Wasserstoffentwickelung geschieht auf elektrolytischem Wege, und zwar wurde durchweg ein Akkumulator von 8 Volt verwendet. Die Anode wurde leitend verbunden mit einem Platinblech, das in ein mit ca. 25 %iger Schwefelsäure gefülltes Gefäss tauchte. In dasselbe Gefäss wurde auch die mit dem zu untersuchenden Material beschickte Tonzelle gebracht. Letztere wurde geschlossen durch einen gut sitzenden, mit 2 Bohrungen versehenen Gummistopfen. Durch die eine Bohrung ragte, luftdicht eingeschlossen, ein Zinkstab, der mit der Kathode verbunden wurde; durch die andere Bohrung war eine Glasröhre eingeführt, durch welche die entwickelten Gase abgeleitet wurden. Diese war verbunden mit einer U-Röhre, deren einer Schenkel zur Zurückhaltung etwa mitgerissener Schwefelsäure mit Ätzkali und deren anderer Schenkel zur Trocknung der Gase mit Calciumchlorid gefüllt war. Von hier gelangten dann die Gase in die Arsenröhre.

Von jedem Material wurden 30 g abgewogen, diese dann fein pulverisiert und durch Zusatz von 50 %iger Schwefelsäure unter ständigem Verreiben aufgeschlossen. Die stark kohlensäurehaltigen Materialien wurden zur vollständigen Vertreibung der Kohlensäure auf dem Wasserbade verrieben. Dann wurde filtriert und das Filtrat, wenn nötig auf ca. 25 cm³ eingedampft und so in die Tonzylinder zur Untersuchung gebracht.

Bei den Vorversuchen stellte sich verschiedenes Missgeschick ein. Zuerst zeigte sich die verwendete Säure nicht arsenfrei. Da dieselbe von der Fabrik als arsenfrei bezeichnet war, suchte ich zuerst den Fehler in anderen Umständen. Ich nahm statt des Gummistopfens einen aus Kork; ich wählte einen anderen Trockenapparat. Um die vielleicht arsenhaltige Zinkelektrode auszuschalten, verwendete ich eine Kohlenelektrode als Kathode, musste aber wegen zu starker Wärmeentwickelung, welche die Kohle zum Glühen brachte, davon abstehen. Nun wurde der Versuch mit einer Platinelektrode gemacht und erfreulicherweise erschien kein Spiegel. Da stieg aber die Vermutung auf: vielleicht eignet sich das Platin überhaupt nicht hierfür; und es wurden zur Prüfung 10 Tropfen einer arsenigsauren Kalilösung (1 cm³ der Lösung enthält $^1/_{10}$ mg As_2O_3) in den Kathodenzylinder gebracht; und

wirklich erschien auch jetzt kein Spiegel, womit die Unbrauchbarkeit des Platins als Kathode erbracht war. Nun wurde eine neue Säure geprüft, die gütigst vom technologischen Institut zur Verfügung gestellt wurde, und zwar war der ganze Apparat, wie oben beschrieben, zusammengestellt. Die Säure erwies sich als arsenfrei. Zur Kontrolle wurden nun 8 Tropfen der oben bezeichneten arsenigsauren Kalilösung, also nicht ganz $^1/_{20}$ mg As_2O_3, in den Kathodenzylinder gebracht. Schon nach 5 Minuten erschien ein deutlicher Spiegel. Der Versuch blieb $^1/_2$ h im Gang, wurde dann abgebrochen und eine neue Stelle der Arsenröhre eingestellt, und der Versuch wieder $^1/_2$ h weitergeführt. So wird der Versuch viermal je eine halbe Stunde im Gang gehalten und erst nach der vierten halben Stunde, also nach 2 h, erschien kaum mehr ein leichter Anhauch in der Röhre. 2 Stunden sind also notwendig, um mit dem angewendeten Apparat die angegebene Menge $^1/_{20}$ mg As_2O_3 zu entfernen. Ich aber habe bei meinen Untersuchungen jeden Versuch nur eine Stunde in Gang gelassen, da es mir nur auf vergleichende Resultate ankam. Als ein fernerer Nebenbefund bei den Vorversuchen ist zu bemerken, dass die Tonzylinder, wenn eine arsenhaltige Substanz in ihnen untersucht wurde, mindestens einige Stunden mit destilliertem Wasser gefüllt sein mussten, denn sonst gab auch ein Versuch mit der arsenfreien Säure einen Anhauch von einem Spiegel. Ferner saugte ich nach jeder Untersuchung arsenhaltigen Materiales die Luft aus der U-Röhre, weil doch in dem porösen Material arsenhaltige Gase zurückgehalten werden konnten. Zu jedem Versuch wurde ein Kontrollversuch gemacht in der Weise, dass dieselbe Menge Säure von der 50 $^0/_0$igen Stammlösung, die zum Aufschliessen des betr. Materials notwendig war, auf ca. 25 cm^3 eingedampft und dann in demselben Apparat untersucht wurde. Jeder Kontrollversuch dauerte ebenfalls 1 Stunde. Die quantitative Bestimmung bei meinen Resultaten geschah durch Vergleich der entstandenen Spiegel mit Spiegeln, die Herr Prof. Kunkel früher eigens zur quantitativen Bestimmung mit genau bestimmten Arsenmengen hergestellt hatte, so dass also jeder einer bestimmten angegebenen Arsenmenge entspricht.

Die von mir untersuchten Gesteine, Erden und Wässer gehören alle der Trias-Formation an, welch letztere fast ausschliesslich in Unterfranken zutage tritt. Die Trias wird in drei Schichten abgeteilt, deren unterste der Buntsandstein, die mittlere

der Muschelkalk, teilweise von der Lettenkohlengruppe überlagert, und die obere der Keuper bildet. Jede Schicht besteht wieder aus einer Anzahl Unterabteilungen.

Aus dem Buntsandstein habe ich Proben untersucht, die ich mir aus der sog. Taminoschlucht unterhalb Erlabrunn, einem Dorfe 2½ h mainabwärts von Würzburg gelegen, holte. Dieser Stein besteht hauptsächlich aus Quarzkörnern mit Feldspat als Bindemittel, dazu noch feinster Eisenton; ferner sind sehr viele kleine Glimmerblättchen darin zu sehen. Das untersuchte Röt gehört ebenfalls, als oberstes Glied, dieser Formation an und stammt aus der Nähe von dem 2 Stunden von Würzburg mainabwärts gelegenen Dorf Thüngersheim, wo es, eine Viertelstunde davon auf der Strasse zwischen diesem Ort und Güntersleben ansteht. Dasselbe besteht aus bunten Letten und Mergeln. Letten ist ein Tongestein und enthält Al_2O_3, $2\,SiO_2$ $2\,H_2O$ und ist reich an kohligen Beimengungen und Eisenoxyd, oft mit Sand vermengt. Mergel besteht aus 20 % fein verteiltem kohlensauren Kalk und 80 % Ton.

Aus der Muschelkalkformation untersuchte ich Wellenkalk, der sich aus dünnen, wellig geschichteten, dunkelgrauen Kalkschiefern zusammensetzt und eine Probe aus der sog. Terebratelbank, die reichlich Versteinerungen, namentlich Terebratula vulgaris (Lochmuschel) in sich führt. Beide Proben erhielt ich von Herrn Prof. Kunkel. Ferner gehören hierher die Proben von kristallisiertem kohlensauren Kalk (Kalkspat) vom Steinberg bei Würzburg, der sehr viel Eiseneinschüsse enthält.

Aus der Lettenkohlengruppe untersuchte ich Hauptsandstein und zwar roten und gelbgrauen. Er stammt vom Faulenberg bei Würzburg, wo diese Schichte frei liegt. Derselbe ist zusammengesetzt aus feinen Quarzkörnchen, Feldspatkörnchen, Glimmerblättchen, Tonschlamm und einem eisenschüssigen Material als Bindemittel, bei frischen Steinen bestehend aus kohlensaurem Eisenoxydul nebst kohlensaurem Kalk und Magnesia; doch ist meist der Kalk und Magnesia ausgelaugt und das Eisenoxidul in Oxydhydrat verwandelt.

Die aus dem Keuper untersuchten Proben stammen nicht aus Unterfranken, sondern aus Windsheim, einem Städtchen Mittelfrankens; hier sind die Ausläufer des Steigerwalds, der beiden Kreisen angehört. Untersucht wurde Grundgips, Fasergips, Anhydrit und Kellersandstein, welch letzterer einen stark tonigen Geruch besitzt.

Das Material aus der Lettenkohlengruppe und dem Keuper erhielt ich von Hr. Lehrer Fritz, Würzburg. Nicht der Triasformation, sondern dem Diluvium, gehören an der untersuchte Löss und die Lössmännchen. Derselbe steht an bei Unterzell, wo ich mir das Material holte. Es ist eine tonige Erde, die hauptsächlich aus verwittertem kohlensauren Kalk hervorgeht; die Lössmännchen sind härtere Concremente in ihm und heissen so, weil man wirklich bei einiger Phantasie die Form von Puppen in ihnen erkennen kann.

Die Untersuchung der Wässer geschah durch Untersuchung des aus ihnen gebildeten Kesselsteines. Leider konnte ich nicht die gewünschte Anzahl Proben erhalten. Untersucht wurde Kesselstein aus dem Vorwärmer und Kessel des medizinischen Kollegienhauses der Universität, dann aus dem Vorwärmer und Kessel aus dem Brauhaus Würzburg; letzteres Wasser stammt aus der Anhydritschicht des Muschelkalkes. Ferner wurde verarbeitet Kesselstein aus einem Leitungswasser, das aus dem unteren Muschelkalk stammt, (ob dasselbe auf dem Röt austritt ist zweifelhaft.) Er stammt vom Marktheidenfeld, einem Städtchen am Main. Der letzte untersuchte Kesselstein ist, weil auch die Keupermaterialien aus Windsheim stammen, dort geholt worden.

Ich lasse nun die Resultate meiner Untersuchungen folgen:

I. Steine und Erden. (immer 30 g)

1. roter Buntsandstein: ca. $^1/_{100}$ mgr.

   Kontrollversuch: nur ein Anhauch: Spuren.

   Zum Aufschliessen waren nötig 55 cm³ Säure, es trat nur mässiges Schäumen auf unter Entwickelung eines unangenehm riechenden Gases. Filtrat: hell, klar, grünlichgelb.

2. grauer Buntsandstein: $^1/_{20}$ — $^1/_{10}$ mgr.

   Schäumt bei Säurezusatz (im ganzen 30 cm³) fast nicht. Filtrat: wasserklar.

   Kontrollversuch; nur ein leichter Anhauch, wahrscheinlich aus der nicht genügend gewässerten Tonzelle.

3. Zwischen Humus und festem Buntsandstein gelegene rötliche, tonige Massen: $^1/_{20}$ — $^1/_{10}$ mgr. Fast kein Aufschäumen; Säurezusatz 45 cm³; Filtrat: hell, klar, gelblichgrün.

   Kontrollversuch: negativ.

4. Röt
Versuch a) unter $^1/_{100}$ mgr.
Kontrollversuch negativ.
Versuch b) negativ.
Die Spuren bei a stammen vielleicht aus verunreinigten Teilen des Apparates. Bei Säurezusatz — im ganzen 90 cm³ — starkes Aufschäumen; Filtrat: hell, klar, grünlichgelb.
5. Graue in den Röt eingesprengte Massen negativ. Auf Säurezusatz (60 cm³) fast kein Aufschäumen.
6. Wellenkalk: negativ.
Auf Säurezusatz (150 cm³) starkes Aufschäumen. Filtrat: wasserklar.
7. Terebratelbank ca. $^2/_{100}$ mgr.
Kontrollversuch: negativ.
Bei Säurezusatz (150 cm³) stürmisches Aufbrausen. Filtrat: hell, klar, gelbgrün.
8. Kristallisierter kohlensaurer Kalk Kalkspat (Steinberg) ca. $^2/_{100}$ mgr.
Kontrollversuch: negativ.
Auf Säurezusatz (120 cm³) gewaltiges Aufschäumen. Filtrat: wasserklar.
9. Eiseneinschüsse im vorigen: ca. $^1/_{10}$ — $^2/_{100}$ (vielleicht $^1/_{30}$ mgr).
Kontrollversuch: negativ.

Bei Säurezusatz (150 cm³) sehr starkes Aufschäumen. Filtrat hell, klar, grünl.

Beim Kontrollversuch, zu dem 150 cm³ Säure auf 25 cm³ eingedampft in den Tonzylinder gebracht wurden, sistierte nach ca. $^1/_2$ Minute die Gasentwickelung. Beim Suchen nach der Ursache öffnete ich auch den Tonzylinder, und da fand sich statt der eingebrachten klaren eine gelb getrübte, dicke Flüssigkeit, die stark nach Schwefelwasserstoff roch; die gelbe Trübung dürfte wohl vom Schwefel herkommen, und beziehe ich mich dabei auf das „Handbuch der Elektrochemie von Dr. Felix Ahrens, pag. 192:

„Im Anschluss an diese Arbeiten (Wirkung des Stromes auf die Metallsalzlösungen) wurde die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Säuren studiert und dabei als bemerkenswertes Resultat erhalten, dass Schwefelsäure dabei

Schwefel fallen lässt.“ Der Versuch wurde noch zweimal mit demselben Resultat wiederholt, erst beim 4. Mal, wo ich die eingedampfte Säure sehr lange abkühlen liess, gelang der Versuch.

10. rötl. Hauptsandstein (Lettenk.): negativ.
Schäumt auf Säurezusatz (50 cm³) fast nicht. Filtrat: hell, klar, grünlich.

11. grauer Hauptsandstein (Lettenk.) ca. 4/100 mgr.
Kontrollversuch negativ.
Schäumt auf Säurezusatz (40 cm³) fast nicht. Filtrat: hell, klar, grünlich.

12. Grundgips. Spuren unter 1/100 mgr.
Kontrollversuch: negativ.
Schäumt auf Säurezusatz (50 cm³) nicht. Filtrat: wasserklar.

13. Fasergips: negativ.
Schäumt auf Säurezusatz (50 cm³) nicht. Filtrat: wasserklar.

14. Anhydrit (2 Versuche): negativ.
Auf Säurezusatz (60 cm³) mässiges Schäumen. Bei Zusatz von 30 cm³ entsteht ein auffallend voluminöser Brei. Filtrat: wasserklar.

15. Kellersandstein: weit unter 1/100 mgr.
Kontrollversuch: negativ.
Bei Säurezusatz (50 cm³) fällt ein eigentümlich modriger, sumpfiger Geruch auf.

16. Löss: ca. 2/100 mgr.
Kontrollversuch: negativ.
Mässiges Schäumen bei Säurezusatz (90 cm³). Filtrat: hell, klar, grünlichgelb.

17. Lössmännchen: ca. 1/20 mgr.
Kontrollversuch: negativ.
Bei Säurezusatz (120 cm³) stürmische Gasentwickelung. Filtrat: hell, klar, grünlichgelb.

II. Wässer.

18. Vorwärmer Kollegienhaus: unter 1/100 mgr.
Kontrollversuch: negativ.
Auf Säurezusatz (120 cm³) starkes Aufschäumen. Filtrat: strohgelb.

19. Kessel Kollegienhaus; ca. $^1/_{10}$ mgr.
Kontrollversuch: negativ.

Bei Säurezusatz (150 cm³) starkes Schäumen. Filtrat: strohgelb.

20. Vorwärmer Brauhaus Würzburg: unter $^1/_{100}$ mgr.
Kontrollversuch: negativ.

Starkes Schäumen bei Säurezusatz (120 cm³). Filtrat: strohgelb.

21. Kessel Brauhaus Würzburg: unter $^1/_{10}$ mgr.
Kontrollversuch: minimaler Anhauch, gar kein Vergleich zum Hauptversuch (vielleicht wieder aus der Tonzelle?)

Mässiges Schäumen bei Säurezusatz (60 cm³). Filtrat: hell, klar, strohgelb.

Aus den Versuchen 18—21 incl. geht hervor, dass der Arsenik im Vorwärmer nur in Spuren herausfällt. Erst beim völligen Verdampfen im Kessel fällt er in grösserer Menge aus.

22. Kessel Marktheidenfeld: unter $^1/_{100}$ mgr nur schwache Spuren.

Starkes Schäumen bei Säurezusatz (150 cm³). Filtrat: hell, klar, strohgelb.

23. Kessel Windsheim: weit unter $^1/_{100}$ mgr nur Spuren.
Kontrollversuch: negativ.

Schäumt bei Säurezusatz (50 cm³) fast nicht und bekommt der entstehende Brei eine fast ölige Beschaffenheit.

Das Ergebnis meiner 19 Untersuchungen von Steinen und Erden ist also nur in 6 Fällen ein negatives, in 11 Fällen positiv. Die gefundene Quantität Arsen in den letzteren schwankt in je 30 g untersuchten Materiales von kaum angedeuteten Spuren unter $^1/_{100}$ mgr bis zu $^1/_{10}$ mgr. Es stimmen also meine Resultate mit denen Garrigous und Gautiers, dass der Arsenik ein in der Natur weit verbreitetes Element ist. Aber seine Verbreitung ist keine gleichmässige.

Übereinstimmend mit Garrigou habe ich ebenfalls den Gips arsenfrei gefunden. Besonders hervorheben möchte ich, dass die Materialien aus dem Keupergebiet nur zweimal kaum angedeutete Spuren und zweimal gar kein Resultat lieferten.

Von den untersuchten Wässern ergaben die Würzburger einen ziemlich beträchtlichen Arsengehalt, während das Marktheidenfelder und Windsheimer kaum angedeutete Spuren enthalten. Wir sehen also deutlich die Abhängigkeit des Arsengehaltes des Wassers von dem Arsengehalt des Bodens, aus dem es kommt. Und ebenso werden auch Pflanzen, je nach dem Standort, verschiedene Mengen Arsenik enthalten. Wir nehmen also zeitlebens mit unseren Trinkwässern und mit unserer Nahrung Arsen in uns auf, und damit ist der Arsengehalt unseres Organismus wohl erklärlich; erklärlich sind aber auch die verschiedenen Befunde bezüglich der Quantität von kaum angedeuteten Spuren bis zu deutlichen Mengen; denn je nach dem Orte, an dem wir leben, nehmen wir auch verschiedene Mengen dieses Metalloids in uns auf. Dass Umstände, die den Gebrauch arsenhaltiger Gebrauchsgegenstände verhindern oder nicht, auch mitsprechen, ist sicher anzunehmen.

Ich neige also in der Frage, ob der Arsenik ein zufälliger Bestandteil oder ein physiologisches Necessarium unseres Organismus ist, nach den Resultaten, die ich in der Literatur gefunden habe und nach meinen eigenen Untersuchungen zu dem Entscheide: Arsenik ist ein zufälliger Bestandteil des tierischen und menschlichen Organismus.

Zum Schluss erübrigt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Kunkel für Überlassung der Arbeit die liebenswürdige Unterstützung bei der Bearbeitung derselben und Übernahme des Referates meinen innigsten Dank auszusprechen. Herzlichen Dank auch Herrn Dr. Paul, Assistent des pharmakol. Institutes für seine freundliche Unterstützung! Besten Dank auch allen, die mir Untersuchungsmaterial lieferten.

Literatur.

1. Armand Gautier, Über das normale Vorkommen von Arsenik bei den Tieren und seine Lokalisation in gewissen Organen. Compt. rend. de l'acad. des sciences. 129. S. 929—936. Ref. Chem. Zentralbl. 1900. I. 210.
2. — Verbreitung, Ausscheidung und Ursprung des Arsens bei den Tieren. Comptes etc. 129. S. 929. Ref. Chem. Zentralbl. 1900. S. 675.
3. — Die Menstruation und die Brunst der Tiere; die Rolle des Arsens im Organismus. Comptes etc. 131. S. 361—367. Ref. Chem. Zentralbl. 1900. II. S. 588.
4. — Das Arsen existiert normalerweise in den Tieren und lagert sich hauptsächlich in ihren ektodermischen Organen ab. Comptes etc. 134. S. 1394 bis 1399. Ref. Chem. Zentralbl. 1902. II. S. 290.
5. — Bemerkungen zu Bertrand: „Über das Vorkommen von Arsen im Tierreich". Comptes etc. 135. S. 812. Ref. Chem. Zentralbl. 1902. II. 1515.
6. — Ablagerung des normalen Arsens in einigen Organen der Tiere und Pflanzen. Sein Ursprung. Comptes etc. 135. 833—838. Ref. Chem. Zentralblatt. 1903. I. 43—44.
7. M. F. Garrigou, Die Verteilung des Arsens in der Natur. Comptes etc. 135. 1115. Ref. Chem. Zentralbl. 1903. S. 298.
8. Gabriel Bertrand, Über das Vorkommen von Arsen im Organismus. Comptes etc. 134. 1434—1437. Ref. Chem. Zentralbl. 1902. II. 298.
9. — Nachweis und Vorkommen von Arsen im Organismus. Annales de l'Institut Pasteur. 553—561. Ref. Chem. Zentralbl. 1902. II. 1218.
10. — Über das Vorkommen von Arsen im Tierreich. Comptes etc. 135. 809 bis 813. Ref. Chem. Zentralbl. 1902. II. 1514—1515.
11. — Über das Vorkommen von Arsen im Hühnerei. Comptes etc. 136. 1083 bis 1085. Ref. Chem. Zentralbl. 1903. I. 1314.
12. Orfila, Traité de méd. légale. 1848.
13. Dr. R. Richter, Untersuchung des Harns gesunder Menschen auf Arsen. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin und öffentl. Sanitätswesen. Bd. 15. 1898.
14. Abel und Buttenberg, Über die Einwirkung von Schimmelpilzen auf Arsen und seine Verbindungen. Der Nachweis von Arsen. Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. Bd. 32. 1899.
15. Dr. Albert Maassen, Die biologische Methode Gosios zum Nachweis des Arsens etc. Sonderabdruck aus: Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte. Bd. XVIII. Heft 3. 1902. Verl. v. J. Springer, Berlin.

16. Taylor, Die Gifte. Herausgeg. von Dr. Robert Seydeler. 1863. II.
17. Caspers prakt. Handb. der gerichtl. Medizin. Neu bearb. und verm. von Liman. VI. Aufl. II. Bd.
18. Dr. C. Hödlmoser, Enthalten gewisse Organe des Körpers physiologischerweise Arsen? Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. phys. Chem. 33. 1901. S. 329 bis 344.
19. Dr. K. Cerný, Über das Vorkommen von Arsen im tierischen Organismus. Ebenda. 34. 1901/2. p. 408—416.
20. G. Fritz, Die unterfränkische Trias. Ein Beitrag zur Heimatkunde etc. in dem Jahresber. der Lehrerbildungsanstalten des Kreises Unterfranken und Aschaffenburg für das Schuljahr 1893/94.

Lebenslauf.

Ich, Ludwig Lehenbauer, bayerischer Staatsangehörigkeit, bin geboren am 10. August 1863 zu Eichstätt als der Sohn des Kutschers Joseph Lehenbauer. Nach Besuch der Volksschule in Pappenheim und Eichstätt und des Gymnasiums in letzterer Stadt, erwarb ich mir am 4. August 1883 das Reifezeugnis in Eichstätt und bezog im November 1883 die Universität München, der ich bis Ende Sommersemester 1889 als Studierender der Medizin angehörte. Ich gab dann die Studien auf, um sie im Sommersemester 1895 wieder in München zu beginnen. Im Wintersemester 1896/97 siedelte ich an die Universität Würzburg über. Am 1. März 1899 bestand ich die ärztliche Approbationsprüfung. Vom 11. März bis 30. Juni inkl. war ich Volontärarzt an der medizinischen Poliklinik der Universität Würzburg; vom 1. Dezember 1899 bis 15. Dezember 1900 Volontärarzt an der chirurgischen Abteilung des Juliusspitals. Vom 10. August bis November 1901 beschäftigte ich mich an der Würzburger Universitäts-Frauenklinik. Die Zwischenzeiten waren mit einer Reihe Vertretungen ausgefüllt.